

## STUDI PEMISAHAN SENYAWA HIDROKARBON POLIAROMATIK SECARA KROMATOGRAFI GAS KOLOM KAPILER

THE STUDY OF POLYAROMATIC HYDROCARBON SEPARATION  
BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

Endang Lukitaningsih dan Sri Noegrohati  
Bag. Kimia Farmasi, Fak. Farmasi UGM

### ABSTRAK

Beberapa jenis senyawa hidrokarbon poliaromatik yang mempunyai struktur kimia dengan jumlah cincin aromatik yang sama ternyata memiliki sifat-sifat yang hampir sama, sehingga sulit untuk dipisahkan. Dalam penelitian ini akan dipelajari pemisahan campuran 8 jenis PAH yaitu fluorantena, pirena, benzo(a)antrasena, krisena, benzo(k)fluorantena, benzo(a)-pirena, perilena dan dibenzo(a,h)antrasena. Dari kedelapan senyawa tersebut yang mempunyai jumlah cincin sama adalah pirena/krisena dengan empat cincin, perilena / benzo (a) pirena / dibenzo (a,h) antrasena dengan lima cincin. Sampai saat ini, pemisahan senyawa semi volatil yang terbaik diperoleh apabila digunakan kromatografi gas kolom kapiler. Agar diperoleh pemisahan yang optimal perlu dilakukan studi pemisahan senyawa PAH tersebut dalam sistem kromatografi gas kolom kapiler.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kromatografi gas kolom kapiler yang dilengkapi detektor FID dan kolom CP-sil 8 CB (25m X 0,23mm) dengan kondisi sebagai berikut : komposisi gas : nitrogen 28 ml/min, oksigen 230 ml/min, hidrogen 33 ml/min, *make-up* gas pada 5 skala; pemanasan kolom terprogram; temperatur injektor dan detektor 300°C; volume injeksi maksimal 2 µL; ternyata memberikan efisiensi pemisahan sebesar 22747 - 167119, sedangkan kualitas pemisahan yang dinyatakan sebagai parameter resolusi harganya berkisar antara 2,782 - 18,418.

Batas kepekaan dari kedelapan senyawa yang diuji sekitar 7,07 - 44,00ng. Apabila diaplikasikan pada penetapan PAH dalam contoh sedimen diperoleh harga *recovery* sebesar 77,38% - 88,92% dan harga koefisien variansi (CV) antara 8,12% - 12,08%. Analisis *standard reference material* 1647C memberikan harga *recovery* sebesar 95,16% - 102,10%. Dengan demikian metode ini dapat diaplikasikan untuk analisis kandungan PAH dalam contoh lingkungan yang banyak mengandung bahan pembawa seperti contoh sedimen dan tanah.

**Kata kunci :** hidrokarbon poliaromatik, GC-kapiler, efisiensi pemisahan

### ABSTRACT

The structural similarity of several polyaromatic hydrocarbons which in other term giving similar physico chemical characteristics, has caused separation problems. In the present study, the separation of eight PAHs (i.e. fluoranthene, pyrene, benz(a)anthracene, chrycene, benzo (k) fluoranthene, benzo(a)pyrene, perylene, and dibenz(a,h)anthracene) in capillary gas chromatography are evaluated. Five of these PAHs having four rings (benz(a)anthracene, chrycene) and

five rings (benzo(a)pyrene, perylene, and dibenz(a,h)anthracene). Up to now, the best separation of semivolatile compounds have been carried out using capillary gas chromatograph, therefore the separation of these PAHs have been carried out in capillary gas chromatography using CP-sil 8 CB (25m x 0,23mm id) column and equipped with FID detector.

The condition of the capillary gas chromatography are as follows: carrier gas (nitrogen) flow 28 ml/min, fuel gas (hydrogen) 33 ml/min, oxidant gas (oxygen) 230 ml/min and make up gas 5th scale; gradient temperature programme of column; temperature detector and injector are 300 °C; sample volume maximize is 2 ml; gave an efficiency 22747 - 167119 and resolution parameters 2,78 - 18,42.

The limit of standard reference material 1647C detection was 7,07 - 44,00ng and recovery value was 95,16% - 102,10%. The method was applied in analysis PAHs in sediment samples. The recovery obtained was 77,38% - 88,92%, therefore it was suitable for analysis PAHs in environmental samples with complex matrix such as soil and sediment.

**Key words :** polyaromatic hidrocarbons, capillary gas chromatograph, separation efficiency

## PENDAHULUAN

Senyawa hidrokarbon poliaromatik (PAH) merupakan kelompok senyawa organik yang tersusun dari fusi dua atau lebih cincin aromatik (bensena), di lingkungan terutama terbentuk dari pembakaran tidak sempurna bahan bakar fosil. Menurut Eadie (1983), senyawa PAH yang banyak dijumpai di atmosfer maupun sedimen adalah senyawa PAH yang tidak tersubstitusi.

Beberapa jenis PAH terutama yang memiliki daerah teluk (*bay region*) dengan posisi peri yang tidak tersubstitusi seperti dalam benzo(a)pirena, ternyata dapat menimbulkan kanker dan mutasi material genetik (Thakker, *et al.*, 1985). Karena demikian berbahayanya, *World Health Organization* (WHO) telah mengeluarkan rekomendasi batas maksimum kandungan enam senyawa PAH (fluorantena, benzo(b)fluorantena, benzo(k)fluorantena, benzo(a)pirena, benzo(g,h,i)perilena dan indeno (1,2,3-cd)pirena dalam air minum sebesar 200 ng/L dan khusus benzo(a)pirena tidak boleh lebih dari 10 ng/L (Samara *et al.*, 1995).

Karena sifat senyawa PAH yang hidrofob, maka di lingkungan perairan dapat mengalami akumulasi pada bahan organik seperti sedimen maupun pada jaringan lipid biota, sehingga memungkinkan terdistribusi luas mengikuti pola rantai makanan. Fenomena yang terakhir ini dapat memperluas dampak negatif adanya polutan PAH (Hallet and Brecher, 1983; John and Brailio, 1985; Kamiet *et al.*, 1988; Jones *et al.*, 1989).

Analisis PAH secara kromatografi memiliki kendala terutama dalam hal pemisahan antar jenis PAH dan sensitivitas metode. Telah diketahui bahwa PAH yang biasa terdapat di lingkungan pada umumnya merupakan campuran yang terdiri dari berbagai jenis dengan sifat-sifat kimia fisika yang hampir sama. Oleh karena itu untuk menganalisis PAH baik untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif, dibutuhkan alat dengan kemampuan pemisahan yang tinggi seperti kromatografi gas kolom kapiler. Kromatografi gas kolom kapiler memiliki spesifikasi menguntungkan yaitu jumlah lempeng teoritik ( $N_{eff}$ ) dalam kolom berkisar antara 5000 per meter. tekanan dalam kolom rendah sehingga kolom dapat diperpanjang hingga 60 meter tanpa ada resiko tekanan balik, tebal lapisan fase diam berkisar 0,1-1  $\mu$ m sehingga memiliki efek yang minimum terhadap proses adsorpsi dan katalitik (Grob, 1995). Berdasarkan sifat-sifat tersebut, diharapkan dengan kromatografi gas kolom kapiler PAH dapat dipisahkan secara memuaskan. Dengan menggabungkan kromatografi gas kolom kapiler dan detektor ionisasi nyala (*flame ionization detector* /FID) diharapkan metode ini akan dapat diaplikasikan untuk keperluan analisis PAH dalam sampel lingkungan yang pada umumnya berkadar sangat rendah.

## METODOLOGI

**Bahan,** bahan meliputi standar senyawa PAH yang diperoleh dari Kernforschungsanlage (KFA) Institut für Angewandte Physikalische, Chemie Forschungszentrum Julich GmbH Germany, pelar.

**Alat,** alat meliputi seperangkat kromatografi gas kolom kapiler dari Shimadzu model 484 A; kolom kapiler yang dinding bagian dalamnya dilapisi CP-Sil 8 CB dengan panjang 25 m, diameter dalam 0,23 mm, diameter luar 0,35 mm dan tebal lapisan fase diam 0,12  $\mu\text{m}$ .

### Cara kerja

#### Optimasi kondisi pemisahan sistem kromatografi gas

- Mengatur kecepatan alir gas pembawa (nitrogen), gas oksidan (oksigen) dan gas pembakar (hidrogen) sehingga diperoleh hasil pemisahan PAH yang baik dan sensitivitas yang tinggi. Ini dilakukan dengan menginjeksikan sejumlah 0,4  $\mu\text{l}$  - 2  $\mu\text{l}$  larutan standar ke dalam sistem kromatografi gas kolom kapiler dan dicoba dielusi menggunakan berbagai macam kombinasi gas.
- Mencari program pengaturan temperatur yang dapat menghasilkan pemisahan PAH yang baik, meliputi pengaturan temperatur injektor, temperatur kolom dan temperatur detektor.
- Menentukan waktu retensi masing-masing PAH dengan cara menginjeksikan larutan standar PAH dalam volume tertentu yang diukur seksama ke dalam kromatografi gas kolom kapiler yang telah dioptimasi, kemudian dielusi sesuai program hasil optimasi.
- Faktor kapasitas, faktor selektivitas, parameter resolusi dan jumlah lempeng teoritik ditentukan secara matematis menggunakan persamaan matematis yang sesuai teori.

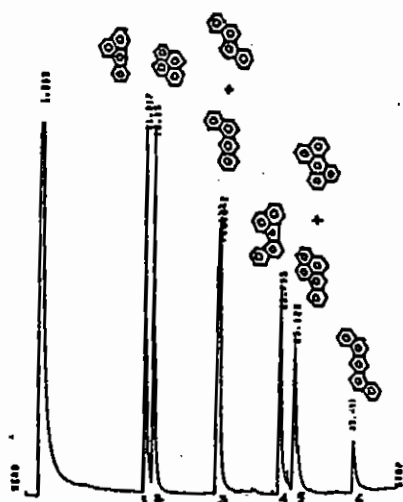
**Validasi metode analisis,** meliputi penetapan sensitivitas dengan membuat kurva baku hubungan kadar vs luas area kromatogram serta menentukan batas minimum deteksi (*detection limit / DL*). Penetapan ketepatan serta ketelitian metode dengan menentukan perolehan kembali (*recovery*) serta uji terhadap bahan rujukan baku (*standard reference materials / SRM*).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Optimasi sistem kromatografi gas kolom kapiler

Untuk mendapatkan tampilan kromatogram yang baik, efisiensi pemisahan yang baik, sensitivitas dan selektivitas yang tinggi, perlu dilakukan optimasi terhadap semua komponen peralatan serta kondisi operasionalnya. Terdapat tiga hal yang harus dioptimalkan kondisinya yaitu 1) kecepatan alir gas pembawa dan pengaturan temperatur kolom sebagai faktor penentu pemisahan; 2) komposisi gas pembakar, gas oksidan dan gas pembesar volume keluaran (*make up gas*) serta pengaturan temperatur detektor sebagai faktor penentu proses pirolisis senyawa analit yang mempengaruhi sensitivitas alat; 3) pemilihan sistem injektor dan pengaturan temperaturnya sebagai faktor penentu reproduibilitas. Setelah dilakukan pengamatan dengan berbagai variasi kondisi alat, ternyata diperoleh kondisi optimal untuk analisis PAH sebagai berikut. Komposisi gas yang terbaik adalah nitrogen 28 ml/min, oksigen 230 ml/min, hidrogen 33 ml/min, dan *make-up gas* pada 5 skala. Program pemanasan kolom diatur sebagai berikut : temperatur inisial 125°C selama 2 menit, kemudian dipanaskan hingga 170°C dengan kecepatan 15 °C/min, pemanasan dilanjutkan hingga temperatur 300°C dengan kecepatan 4 °C/min, terakhir dibiarkan pada suhu 300°C selama 5 menit, sedangkan temperatur injektor dan detektor adalah 300°C. Untuk menghindari pelebaran pita karena kelebihan volume, maka volume injeksi maksimal adalah 2  $\mu\text{l}$ .

Contoh kromatogram hasil pemisahan PAH dengan kromatografi gas kolom kapiler yang telah dioptimasi dapat dilihat pada gambar 1, sedangkan waktu retensi tiap jenis PAH dapat dilihat pada tabel 1.



Gambar 1. Contoh Kromatogram standar PAH secara GC-kapiler dengan kondisi optimal. Keterangan: 1. Fluorantena, 2. Pirena, 3. B(a)A dan krisena, 4. B9k0F, 5. B(a)P dan perilena, 6. Dibenzo(a,h)antrasena

Tabel 1. Waktu Retensi Masing-masing Senyawa PAH Dengan Kromatografi Gas Kolom Kapiler

No	NAMA SENYAWA	WAKTU RETENSI (MENIT)
1.	Fluorantena	$11,34 \pm 0,03$
2.	Pirena	$12,21 \pm 0,04$
3.	Benzo(a)antrasena (B(a)P)	$18,24 \pm 0,08$
4.	Krisena	$18,31 \pm 0,10$
5.	Benzo(k)fluorantena	$24,14 \pm 0,05$
6.	Benzo(a)pirena (B(a)P)	$25,52 \pm 0,05$
7.	Perilena	$25,59 \pm 0,05$
8.	Dibenzo(a,h)antrasena	$30,50 \pm 0,19$

Hasil pemisahan PAH menggunakan kromatografi gas kolom kapiler ternyata belum memuaskan. Terdapat dua pasang senyawa PAH yang tidak dapat terpisahkan yaitu pertama pasangan B(a)A/krisena dengan faktor resolusi  $R_s$  0,058, kedua pasangan B(a)P/perilena dengan faktor resolusi  $R_s$  0,049.

Antara B(a)A dan krisena tidak dapat terpisah karena memiliki harga konstanta Henry's yang hampir sama yaitu  $4,83 \times 10^{-5}$  untuk B(a)A dan  $4,38 \times 10^{-5}$  untuk krisena. Konstanta Henry's menggambarkan kekuatan senyawa untuk berada dalam fase gas. Secara matematis konstanta Henry's merupakan perbandingan tekanan uap parsial  $P_x$  terhadap kelarutan senyawa dalam air. Semakin besar konstanta Henry's berarti senyawa akan semakin mudah berada dalam fase gas, sehingga dalam sistem kromatografi gas senyawa tersebut dapat mudah terbawa oleh gas pembawa. Akibatnya akan memiliki waktu retensi yang pendek. Menurut Jones and Wild (1995), PAH dengan jumlah cincin aromatik semakin banyak, ternyata akan memiliki harga konstanta Henry's yang semakin kecil. Oleh karena itu akan memiliki waktu retensi yang semakin besar. Hal ini yang mendasari kenyataan bahwa fluorantena dengan jumlah cincin aromatik 4 akan keluar lebih awal daripada dibenzo(a,h)antrasena dengan jumlah cincin aromatik 5.

Setelah dilakukan perhitungan terhadap parameter kinetika pemisahan PAH diperoleh harga sesuai dalam tabel II.

Tabel II. Harga Parameter Kinetika Pemisahan PAH Secara Kromatografi Gas Kolom Kapiler

NAMA SENYAWA PAH	HARGA $\alpha$	HARGA $R_s$	HARGA $N_{eff}$
Fluorantena	-	-	$22747 \pm 108$
Pirena	$1,083 \pm 0,002$	$2,76 \pm 0,07$	$26228 \pm 185$
B(a)A + Krisena	$1,555 \pm 0,008$	$17,31 \pm 0,20$	$33140 \pm 290$
B(k)F	$1,329 \pm 0,006$	$15,96 \pm 0,25$	$100618 \pm 422$
B(a)P + Perilena	$1,060 \pm 0,001$	$4,48 \pm 0,04$	$112308 \pm 428$
Dibenzo(a,h)Antrasena	$1,231 \pm 0,009$	$18,42 \pm 0,70$	$167119 \pm 2026$

Terlihat bahwa harga faktor selektivitas ( $\alpha$ ) lebih besar dari 1, menunjukkan bahwa sistem kromatografi dapat selektif membedakan komponen-komponen campuran PAH, kecuali pasangan isomer tersebut di depan. Harga parameter resolusi ( $R_s$ ) memenuhi persyaratan analisis pemisahan yaitu lebih besar dari 2, kecuali untuk senyawa yang tidak dapat dipisahkan. Demikian juga untuk  $N_{eff}$ , harganya  $> 7000$  sehingga diharapkan frekuensi terjadinya kesetimbangan analit dalam fase diam dan fase gerak dapat memungkinkan tercapainya pemisahan PAH secara sempurna (Grob, 1995).

Untuk keperluan menguji kelayakan metode, telah dilakukan serangkaian validasi yang meliputi penetapan batas deteksi minimum (*detection limit / DL*) dan pembuatan kurva baku PAH hubungan kadar vs respon untuk menentukan sensitivitas dan linieritas metode, serta melakukan uji *recovery* maupun analisis bahan rujukan baku (*standard reference material / SRM*) untuk menentukan ketelitian dan ketepatan metode.

Uji linearitas menunjukkan bahwa kromatografi gas kolom kapiler memiliki linearitas yang tinggi, terbukti dengan harga faktor korelasi yang memuaskan (lebih dari 0,99). Sensitivitas kromatografi gas kolom kapiler ternyata cukup tinggi, yaitu memiliki berat minimum yang dapat dideteksi antara 7,07 ng - 44,00 ng, seperti terlihat pada tabel III berikut ini. Karena sensitivitasnya yang tinggi, sistem kromatografi gas kolom kapiler mampu menganalisis bahan baku rujukan SRM 1647C dengan harga *recovery* 95,16% - 102,10%.

Tabel III. Hasil Perhitungan Persamaan Garis Regresi Linier Dan Limit of Detection Pada Pemisahan Senyawa PAH Secara Kromatografi Gas Kolom Kapiler

No	NAMA SENYAWA	PERSAMAAN GARIS REGRESI LINIER			DETECTION LIMIT (ng)
		KADAR TERUJI ( $\mu\text{g}$ )	PERSAMAAN GARIS REGRESI	KOEF. KORELASI	
1	Fluorantena	0.083 - 0.177	$Y = 6,21 X - 42,70$	0,9980	7,07
2	Pirena	0,095 - 0,190	$Y = 5,80 X - 40,51$	0,9979	7,60
3	B(a)A + Krisena	0,158 - 0.317	$Y = 5,73 X - 80,21$	0,9987	31,67
4	B(k)F	0,121 - 0,173	$Y = 6,67 X - 62,32$	0,9995	17,33
5	B(a)P + Perilena	0.099 - 0,167	$Y = 3,16 X - 20,83$	0,9995	35,33
6	Dibenzo (a,h)A	0.396 - 0.660	$Y = 1,75 X - 33,57$	0,9982	44,00

Keterangan : Y : Luas area pita ( $10^4$  mV)      n = 6  
 X : Kadar senyawa ( $10^{-2}$   $\mu\text{g}$ )

Untuk mengamati tingkat ketelitian (*precision*) dan ketepatan (*accuracy*) telah dilakukan uji *recovery* dan uji SRM hasilnya sesuai tabel IV dan V.

Tabel IV. Hasil penetapan uji *recovery* pemisahan PAH dengan metode kromatografi gas kolom kapiler

Metode	Senyawa	Hasil Recovery (%)	
		$\bar{X}$ (SE)	CV
GC-kapiler	Fluorantena	84.81 (3.78)	10.93
	Pirena	88.92 (2.95)	8.12
	B(a)A+Krisena	77.38 (2.74)	8.67
	B(k)F	84.89 (3.93)	11.33
	B(a)P+Perilena	82.23 (3.23)	9.63
	Dibenzo(a,h)Ant	86.39 (4.26)	12.08

Keterangan :  $\bar{X}$  : purata      CV : koefisien variansi  
 SE: *standard error*      frekuensi pengamatan 6 kali

Metode analisis kelumit (*trace analysis*) dikatakan baik, bila harga  $CV < 20\%$  (Thier and Zeumer, 1987). Dengan memenuhi persyaratan ini diharapkan hasil analisis dapat dipertanggungjawabkan ketelitiannya. Dari hasil perhitungan pada tabel IV, harga CV berkisar 8,12 % - 12,08 %, masih memenuhi persyaratan.

Tingkat selektivitas metode berkaitan dengan kemampuan pemisahan dalam kolom, sehingga dapat diamati dari hasil perhitungan parameter pemisahan sesuai tabel II. Harga parameter selektivitas ( $\alpha$ ) metode ini lebih besar dari 1, oleh karena itu metode ini dapat diterapkan untuk menganalisis PAH dalam sampel lingkungan. Hasil kromatogram menunjukkan bahwa untuk pemisahan pasangan isomer belum memuaskan dan detektor FID tidak mampu mengidentifikasi secara tepat, sehingga masih diperlukan perbaikan metode untuk memperoleh pemisahan yang lebih bagus serta perlu dilakukan konfirmasi data menggunakan detektor yang spesifik seperti detektor spektrofotometer masa.

Tabel V. Hasil penetapan uji SRM PAH secara GC-kapiler

Senyawa	$\mu \pm sd$	$\bar{x} \pm sd$	
	$\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	(%)
Fluorantena	$7.65 \pm 0.09$	$7.63 \pm 0.80$	$99.88 \pm 11.64$
Pirena	$8.52 \pm 0.07$	$7.79 \pm 1.40$	$91.57 \pm 17.19$
B(a)A+Krisena	$7.78 \pm 0.18$	$7.51 \pm 0.18$	$96.63 \pm 4.55$
B(k)F	$8.87 \pm 0.10$	$7.28 \pm 0.92$	$82.20 \pm 11.30$
Dibenzo(a,h)A	$11.59 \pm 0.13$	$11.75 \pm 1.25$	$101.51 \pm 11.92$

Keterangan :

$\mu$  : kadar PAH sebenarnya sesuai dalam sertifikat SRM

$\bar{X}$  : kadar PAH hasil pengamatan

sd : standar deviasi

B(k)F dihitung sebagai B(k)F dan B(b)F

Dibenzo(a,h)antrasena dihitung sebagai dibenzo(a,h)antrasena, benzo(g,h,i)-perilena dan indeno(1,2,3-cd)pirena

Frekuensi pengamatan 4 kali

Harga purata *recovery* dari metode kromatografi gas kolom kapiler berkisar 77 % - 88 %. Oleh karena itu metode ini memenuhi persyaratan metode baku untuk analisis senyawa kelumit, yaitu purata *recovery* lebih besar atau sama dengan 70% (Thier and Zeumer, 1987). Untuk mempertegas tingkat ketepatan metode, dalam penelitian ini telah dilakukan uji SRM dengan hasil seperti tabel V.

## KESIMPULAN

1. Pemisahan senyawa PAH secara kromatografi gas kolom kapiler memiliki harga Rs berkisar antara 2,782-18,418 dan harga efisiensi pemisahan berkisar 22747-167119. Pemisahan belum memuaskan karena masih ada beberapa senyawa yang tidak terpisah, yaitu antara B(a)A-krisena dan antara B(a)P-perilena.
2. Dari uji validasi metode dapat disimpulkan bahwa metode penetapan kuantitatif PAH secara kromatografi gas kolom kapiler dapat diterapkan untuk analisis kandungan PAH dalam sampel lingkungan dengan harga *recovery* berkisar 77,38% - 88,92%, harga CV berkisar 8,12% - 12,08% dan LOD harganya berkisar antara 7,07- 44,00 ng, sedangkan analisis SRM memberikan hasil 95,16% - 102,10%.

## Saran

Meskipun analisis PAH secara kromatografi gas kolom kapiler memberikan hasil yang baik, tetapi karena detektor FID tidak spesifik maka perlu dilakukan konfirmasi dengan detektor spektrofotometer massa untuk memastikan struktur molekul terutama pada analisis isomer.

## DAFTAR PUSTAKA

- Eadie, B.J., 1983, Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Great Lakes, in Nriagu, J.O. and Simons, M.S. (Eds), *Toxic Contaminant in the Great Lakes*, 14, 195-211, John Wiley and Sons, London
- Grob, R.L., 1995, *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3<sup>rd</sup> ed. John Wiley and Sons Inc, USA
- Hallet, D.J. and Brecher, R.W., 1983, Cycling of polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Great Lakes Ecosystem, in Nriagu, J.O. and Simmons, M.S. (eds), *Toxic Contaminant in the Great Lakes*, vol. 14. p. 195-211, John Wiley and Sons, London
- John, F.M. and Braulio, D.J., 1985, Interaction between Polycyclic Hydrocarbons and Dissolved Humic material : Binding and Dissociation, *Environ. Sci. and Technol.*, 19, (11), 1072-1076
- Jones, K.C., Tidridge, J.A.S.P., Waterhouse, K.S. and Johnston, A.E., 1989, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in an Agricultural Soil : Longterm Changes in Profile Distribution, *Environ. Pollut.*, 56, 337-351
- Jones K.C. and Wild S.R., 1995, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the United Kingdom Environment : A preliminary source inventory and Budget, *Environ. Pollut.*, 88, 91-108
- Kamiet, J.M., Doherty, R.M., Carr, P.W., Mackay, D., Abraham, M.H., Taft, R.W., 1988, Linear Solvation Energy Relationships. 44. Parameter Estimation Rules That Allow Accurate Prediction of Octanol/Water Partition Coefficients and Other Solubility and Toxicity Properties of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. and Technol.*, 22, (5), 503-509
- Samará, C., Lintelmann, J. and kettrup, A., 1995, Determination of Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Waste Water and Sludge samples by HPLC with Fluorescence Detection, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 8, 89-102
- Thakker, D.R., Yagi Haruhiko, Levin, W., Wood, A.W., Coney, A.H. and Jerina, D.M., 1985, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Metabolic Activation to Ultimate Carcinogens in Anders, M.W. (editor) : *Bioactivation of Foreign Compounds*, Academic Press Inc, New York, p. 177-242
- Thier, H.S. and Zeumer, H., 1987, *Manual of Pesticide Residue Analysis*, 2, Pesticides Commission Deutsche Forschungsgemeinschaft, Germany